

nanomaterials by atmospheric-pressure microplasmas. *European Physical Journal Applied Physics*, 2011, vol. 56, pp. 303-333. Available at: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2011110203>.

5. Pivovarov A.A., Kravchenko A.V., Tishchenko A.P., Nikolenko N.V., Sergeeva O.V., Vorob'eva M.I., Treshchuk S.V. Contact nonequilibrium plasma as a tool for treatment of water and aqueous solutions: theory and practice. *Russian Journal of General Chemistry*, 2015, vol. 85, no. 5, pp. 1339-1350.

6. Vorobyova M.I., Pivovarov A.A., Vorobyova V.I., Frolova L.A. Syntez nanochastynok zolota z vodnykh rozchyniv tetrakhloroauratu(III) vodnyu plazmohimichnym sposobom [Synthesis of gold nanoparticles from aqueous solutions of hydrogen tetrachloroaurate(III) by plasma chemical method]. *Visnyk Shkhidno-Yevropeiskogo Natsional'nogo Universytetu im. Volodymyra Dal'ya*, 2014, vol. 70, no. 4, pp. 59-64. (in Ukrainian).

7. Sun Y., Xia Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, vol. 298, no. 5601, pp. 2176-2179.

8. Treguer M., Rocco F., Lelong G., Le Nestour A., Cardinal T., Maali A., Lounis B. Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles. *Solid State Sciences*, 2005, vol. 7, pp. 812-818.

9. Janata E., Henglein A., Ershov B.G. First clusters of Ag<sup>+</sup> ion reduction in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol. 98, pp. 10888-10890.

10. Pivovarov A.A., Skiba M.I., *Vykorystannya kontakt-noyi nerivnovazhnoyi nyz'kotemperaturnoyi plazmy v gidrometalurgii promyslovosti* [Use of low-temperature nonequilibrium contact plasma in hydrometallurgical industry]. Aktsent PP Publishers, Dnipropetrovs'k, 2015. 206 p. (in Ukrainian).

11. Shevtsova V.I., Gaiduk P.I. Polozhenie polosy pov-erkhnostnogo plazmonnogo rezonansa v kolloidnykh rastvorakh nanochastits serebra i zolota [Position of surface plasmon resonance band in colloidal solutions of silver and gold nanoparticles]. *Vestnik BGU*, 2012, no. 2, pp. 15-18. (in Russian).

12. Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Fojtik A. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag<sup>+</sup> ions. *Journal of Physical Chemistry*, 1993, vol. 97, pp. 4589-4594.

13. Baetzold R.C. Silver-water clusters: a theoretical description of Ag<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> for n = 1-4; m = 1-4. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, vol. 119, pp. 8299-8309.

14. Pas'ko D.A., Kirichenko A.V. Molekulyarno-dinamicheskoe modelirovanie vzaimodeistviya polivinilovogo spirita s nanochastitsej serebra [Molecular dynamic modeling of interaction between polyvinyl alcohol and silver nanoparticle]. *Visnyk Kharkivskogo Natsional'nogo Universytetu*, 2015, no. 25, pp. 29-38. (in Russian).

УДК 666.293

О.В. Саввова, Г.М. Шадріна, О.І. Фесенко

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ ОБРОБЛЕННІ КАЛЬЦІЄФОСФАТОСИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ ЯК ОСНОВИ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО ТИТАНУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У статті наведено результати досліджень характеру фазоутворення при термічному обробленні кальційфосфатосилікатних стекел як основи склокристалічних покриттів по титану. Теоретично обґрунтовано механізм фазоутворення в модельних кальційфосфатосилікатних стеклах, який полягає у формуванні в склорозплаві сиботаксичних груп [PO<sub>3</sub>]<sup>n</sup> при забезпеченні співвідношень R<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=2,13 та CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1,67 з наступним протіканням при охолодженні склорозплаву метастабільної ліквідації та подальшим утворенням зародків і зростанням кристалів при підвищених значеннях в'язкості. Здійснення одностадійної низькотемпературного короткочасного термічного оброблення призводить до об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з наявністю кристалів гідроксиапатиту та фторапатиту у кількості 40 об.%. Встановлено, що сформована однонаправлена склокристалічна тонкодисперсна структура покриттів забезпечує механічні властивості, необхідні для їх використання у дентальній імплантології.

**Ключові слова:** кальційфосфатосилікатні стекла, фазоутворення, кристалізаційна здатність, склокристалічні покриття, титан.

### Вступ

В сучасних умовах завдяки поєднанню міцносних та медико-біологічних властивостей при комбінації елементів металевої основи і керамічного облицювання біосумісні кальцієфосфатні покриття по титану знайшли широке зас-

тосування в стоматології та дентальному протезуванні [1,2]. Однак недостатній рівень резорбції і адгезійної міцності широко використовуваних керамічних покриттів на основі гідроксиапатиту та їх крихкість при товщині шару, необхідної для остеointegraції (~120–200 мкм), обмежує їх

використання при одержанні кісткових імплантатів [3]. Вирішенням цієї проблеми є розробка біоактивних склокристалічних покриттів по титану, які характеризуються визначеним рівнем механічних та хімічних властивостей, а також високою біосумісністю, зокрема, здатністю до формування апатитоподібного шару впродовж одного місяця.

Синтез біоактивних склокристалічних покриттів здійснюється на основі кальцієвмісних фосфатних або фосфатосилікатних стеклокристалізація яких призводить до появи як основних фаз фосфатів кальцію, що відповідають за біоактивність [4]. Біоактивність кальцієфосфатних матеріалів обумовлена присутністю у їх складі оксидів кальцію і фосфору при співвідношенні близькому до 1,67, характерному для стехіометричного гідроксиапатиту, який становить основу мінеральної складової кістки. Відомо, що механічні (твердість) та термічні властивості (температурний коефіцієнт лінійного розширення – ТКЛР, теплопровідність) розроблених склокераміки та ситалів, які характеризуються співвідношенням  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 > 1$ , близькі до властивостей природнього зуба [5–9], що є надзвичайно важливим при застосуванні вказаних матеріалів в дентальній імплантології. Порівняльна характеристика механічних властивостей кальцієфосфатних стеклокераміки, ситалів, зубного цементу та природніх зубів (табл. 1) підтверджує перспективність використання склокераміки у зубопротезуванні.

Сучасний рівень знань в області склоутворення дозволяє значною мірою прогнозувати властивості матеріалу за його хімічним складом. Однак, цього не можна стверджувати відносно склокристалічних матеріалів і покриттів, оскільки їх одержання ґрунтується на принципах направленої кристалізації скла, яка обумовлює створення у результаті термічного оброблення скла дво- або багатофазної структури склокристалічних матеріалів і покриттів [4]. Тому властивості багатофазного склокристалічного матеріалу або покриття, зокрема їх розчинність та

міцність, визначаються сумарним вмістом і співвідношенням кожної з фаз у складі матеріалу [9].

Відомо, що для забезпечення формування міцного зв'язку в системі імплантат-кістка необхідно, щоб вміст кристалічної фази у складі покриттів складав не більше 40 об.% [10]. Одночасно з цим утворення дрібних кристалів розміром близько 0,1–1,0 мкм, які міцно сполучені між собою, а також наявність тонких прошарків скла між ними дозволяють наблизити міцність матеріалів до теоретичної, що поряд з попередженням розвитку тріщин по межах кристалів є запорукою стабільності фізико-механічних властивостей в умовах тривалого змінного навантаження кісткової тканини людини [11].

Застосування теоретичних знань щодо закономірностей фазоутворення та практичного досвіду їх використання при розробці склокристалічних покриттів по титану дозволить одержати конкурентоспроможні вітчизняні дентальні імплантати, які характеризуються відповідними до кісткової тканини механічними властивостями та рівнем біоактивності, необхідним для формування міцного апатитоподібного шару на їх поверхні впродовж одного місяця.

#### Постановка мети та методика дослідження

Метою даної роботи є дослідження характеру фазоутворення при термічному обробленні кальцієфосфатосилікатних стеклокристалічних покриттів по титану для дентальної імплантології.

Фазовий склад закристалізованих стеклокристалічних матеріалів визначали якісним методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі рентгенівському ДРОН-3М. Температуру термічного оброблення та механізм ситалізації стеклокристалічних матеріалів встановлювали з використанням методів диференційно-термічного (на дериватографі Q-1500Д системи Paulik-Paulik-Erday) та градієнтно-термічного (в інтервалі температур 20–900°C) аналізів. Характер і кількість кристалічної фази в стеклах встановлювали петрографічним методом на оптичному мікроскопі NU-2E зі збільшенням у 25–

Таблиця 1

Порівняльна характеристика механічних властивостей природніх зубів та кальцієфосфатних стеклокераміки, ситалів і зубного цементу

Властивості	Природні зуби		Синтетичні матеріали			
	Емаль	Дентин	Зубний цемент	Біоскло Хенча	Скло-кераміка BIOVERIT	Біоситал [9]
Міцність на згин, МПа	–	–	90–100	42	100–160	120–260
Міцність на стиск, МПа	250–400 [5] 240 [8]	297 [7] 348 [8]	40–140	–	500	1200–2600
Мікротвердість, ГПа	3,40–3,70 [5]	0,68 [7] 1,00 [8]	0,45–0,55	0,458	0,60	4,50–5,00
Модуль Юнга, ГПа	34,70–118,36 [6] 5,49 [8]	20–70 3,67±0,38 [8]	~12	35	77–88	70–100

1200 разів. Структуру стекел вивчали мікроскопічним методом за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (ПЕМ) ЕМВ-100 АК з роздільною здатністю 0,5 нм. В'язкість скла визначали за методом розтягнення нитки на вискозиметрі ВАТ "Інститут скла". Мікротвердість та тріщиностійкість покриттів визначали з використанням приладів ПМТ-3 і ТП-2 згідно з ГОСТ 9450-76.

Прогнозування структури (ступінь зв'язаності кремнекисневого каркаса скла  $f_{Si}$  і структурний фактор, що визначає координаційний стан бору та алюмінію в сітці скла при їх сумісній присутності  $\Psi_{Al/B}$ ) стекел було здійснено з використанням стандартних розрахункових методик [12]. Оцінювання здатності до кристалізації стекел виконане за результатами розрахунку коефіцієнта прозорості ( $K_{пр}$ ) [13] та коефіцієнта кристалічності ( $K_{кр}$ ) [14].

#### Експериментальна частина

1. Розробка складів склокристалічних покриттів по титану для дентальної імплантології

Одержання біосумісних склокристалічних покриттів по титану ВТ1-00 на основі кальцієфосфатосилікатних стекел з високою реакційною здатністю та зміцненою структурою є можливим завдяки спрямованому структуро- та фазоутворенню при виконанні таких умов:

1. Протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла при одностадійному низькотемпературному (750–800°C) короткочасному (1,0–1,5 хв) режимі термічного оброблення за рахунок:

– проектування складів на основі кальцієфосфатосилікатних стекел в області метастабільної ліквідації та кристалізації фосфатів кальцію;

– використання польвошпатової сировини при масовому співвідношенні  $K_2O/Al_2O_3/SiO_2 = 1,6/1,7/1$  для утворення легкоплавких евтектик та одержання склорозплаву з в'язкістю  $10^6$ – $10^7$  Па·с;

– забезпечення утворення стехіометричних груп  $[PO_4]^{3-n}$  та  $[PO_3]^{n-n}$  при співвідношенні  $R_2O/P_2O_5 > 1$  та  $CaO/P_2O_5 = 1,67$  для кристалізації фосфатів кальцію;

– використання як каталізаторів кристалізації ZnO та  $CaF_2$ .

2. Вміст кристалічної фази апатитів у кількості близько 30–40 об.% при співвідношенні гідроксиapatиту (ГАП) до фторапатиту (ФАП) більше 10 для забезпечення:

– формування апатитоподібного шару на поверхні покриттів в умовах живого організму впродовж одного місяця як показника їх біоактивності;

– значення ТКЛР в межах 90–100 град<sup>-1</sup> та змочувальної здатності з кутом 30–40° для фор-

мування покриття з адгезійною міцністю  $\sigma_{adh} \geq 15$  МПа за ISO 13779-2:2008.

З урахуванням обраних критеріїв до склокристалічних покриттів для дентальної імплантології було обрано вихідну систему  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ , де  $R_2O-Na_2O, K_2O, Li_2O$ ;  $RO-CaO, ZnO, R_2O_3-B_2O_3, Al_2O_3$ . Для кристалізації біоактивних фаз ГАП і ФАП в області визначених концентраційних меж обрано модельні стекла серії FAR зі співвідношенням фазоутворюючих компонентів  $CaO/P_2O_5 = 1,67$  (рис. 1), які було введено крейдою та амонієм фосфорнокислим 2 зам. відповідно, та вмістом  $CaF_2 = 1,5-6,5$  мас.%, який вводили кальцієм фтористим.

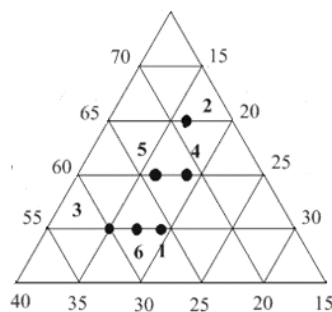


Рис. 1. Дослідна псевдопотрійна система  $S_t-M-F_k$ :  
 $S_t$  – сума оксидів-склоутворювачів ( $SiO_2+Al_2O_3+B_2O_3$ ),  
 $M$  – сума оксидів-модифікаторів ( $Na_2O+Li_2O+K_2O$ ),  
 $F_k$  – сума оксидів, які обумовлюють утворення фосфатів кальцію ( $CaO+P_2O_5+ZnO+CaF_2$ )

Для забезпечення високих механічних показників склокристалічних покриттів в умовах циклічних навантажень як каталізатор кристалізації хімічно стійкої кристалічної фази ГАП було обрано ZnO. Введення до складу модельних стекел  $SiO_2$  60 мас.% призводить до зменшення кількості кристобаліту, який може утворюватися з вільного кварцу в процесі поліморфних переходів, що зменшує вірогідність утворення відколів в процесі охолодження метало-керамічної композиції. Введення борної кислоти та кальцію фтористого, як флюсуючих компонентів, позитивно позначається на зниженні температури варки скла та випалу покриттів, що є необхідним для попередження утворення крихкого альфованого шару значної товщини на поверхні титану та узгодження ТКЛР металу і покриття. Для підвищення рухливості та забезпечення необхідної в'язкості склорозплаву, що є запорукою утворення флукуаційних структур, до складу стекел було введено оксиди натрію, калію та літію. З урахуванням тенденцій ресурсо- та енергозбереження основним матеріалом для введення оксидів силіцію, калію та алюмінію було обрано вітчизняний комплексний при-

родний мінеральний компонент – польовошпатову сировану ПШС №5 (збагачений пегматит) Майдан-Вільського родовища складу, мас. %:  $\text{SiO}_2=71,8$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=17,0$ ,  $\text{Na}_2\text{O}=3,8$ ,  $\text{K}_2\text{O}=6,0$ ,  $\text{CaO}=1,0$ ,  $\Sigma(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO})=0,4$ . Вміст ПШС № 5 для шихтового складу стекел FAR-1, FAR-3 й FAR-6 складає 42,26 мас.ч., для скла FAR-2 – 49,74 мас.ч. та для стекел FAR-4, FAR-5 – 46,00 мас.ч.

При прогнозуванні структури модельних стекел було розраховано коефіцієнт  $\Psi_{\text{Al/B}}$ , числові значення якого для всіх складів є більшими за одиницю (табл. 2), що свідчить про переважну наявність тетраєдрів  $[\text{BO}_4]$  та  $[\text{AlO}_4]$  у структурі стекел. Даний факт є передумовою високої міцності сформованої структури та вказує на можливість уповільнення процесів вилуговування для забезпечення нетоксичності покриттів як основи медичних виробів. Для всіх модельних стекел значення  $K_{\text{кр}} > 3,5$  свідчить про те, що сумарний зміст оксидів модифікаторів у складі склорозплаву є достатнім для утворення сиботаксичних груп, які є зародками кристалічних фаз; значення  $K_{\text{кр}} > 2,1$  та вказує на сприятливі умови для нуклеації склорозплаву при охолодженні та зростання кристалів при термічному обробленні.

За даними Каназави Т. [5] формування у структурі стекел поліфосфатних груп  $[\text{PO}_3]^{n-}$  при співвідношенні  $\text{R}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 > 1$  свідчить про можливість формування структурноформованих угруповань майбутніх кристалічних фаз. Висока реакційна здатність стекел при  $f_{\text{Si}} < 0,32$  [15] дозволить сформувати апатитоподібний шар на поверхні склокристалічних покриттів у короткотривалій період, що є важливим при скороченні термінів лікування та фінансування на реабілітацію пацієнтів.

Варку модельних стекел здійснювали у корундових тиглях при температурах 1200–1350°C впродовж 6 годин (швидкість нагріву приблизно 5°C/хв). Фритування виконували за сухим методом на металевому листі. Після варки модельні стекла були опалесцентними або знепрозореними та характеризувалися білим і біло-блакитним кольором.

#### Результати досліджень та їх обговорення

За даними рентгенофазового та петрогра-

фічного аналізів для модельних стекел FAR-2, FAR-3, FAR-4, FAR-5 та FAR-6 вже після варки характерним є наявність ГАП у кількості 14–18 об. % та ФАП у кількості 1–2 об. %. Модельне скло FAR-1 після варки є рентгеноаморфним, що пояснюється найнижчим вмістом фазоутворюючих компонентів серед розроблених стекел. Значний вміст кристалічної фази до 18–20 об. % для стекел FAR-2, FAR-3 та FAR-6 визначається вмістом каталізатору кристалізації ZnO від 2 до 3 мас. %. Зниження вмісту кристалічної фази до 15 об. % для стекел FAR-4 та FAR-5 за рахунок визначеного вмісту каталізаторів кристалізації  $\Sigma(\text{ZnO}, \text{CaF}_2)=5,5$  та 2,4 мас. % відповідно створює передумови для одержання на їх основі покриття з високими експлуатаційними властивостями.

За даними градієнтно-термічного (рис. 2) та петрографічного аналізів встановлено, що в процесі термічного оброблення для модельних стекел характерним є протікання об'ємної кристалізації з утворенням кристалів ГАП та ФАП близько 40–60 об. % за температур 700–800°C. Інтенсивність кристалізації модельних стекел визначається, головним чином, вмістом оксидів кальцію, фосфору та силіцію. Так, для скла FAR-3 з найвищим вмістом фазоутворюючих оксидів  $\Sigma(\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5)=26$  мас. % та зниженим вмістом оксиду силіцію до 42,5 мас. % спостерігається ситалізація зразка при температурі вище 750°C. Для скла FAR-2 висококремнеземної області з  $\Sigma(\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5)=15$  мас. % термічне оброблення в інтервалі температур 750–800°C призводить до утворення 45 об. % кристалічної фази, що обумовлено вмістом оксиду-каталізатора ZnO – 4,53 мас. %. Сумарний вміст оксидів кальцію та фосфору зі значенням 20,5 мас. % для скла FAR-6 та 15,0 мас. % для скла FAR-1 позначається на зменшенні загальної кількості кристалічної фази відповідно до 55 об. % та 40 об. % у порівнянні зі склом FAR-3. Для стекел FAR-4 та FAR-5 із сумарним вмістом CaO та  $\text{P}_2\text{O}_5$ , який дорівнює 15,0 та 20,5 мас. % відповідно, внаслідок деякого підвищення вмісту оксиду силіцію (до 46,27 мас. %) кількість кристалічної фази з розміром кристалів  $\leq 1$  мкм змінюється в межах 30–40 об. %, що дозволить в інтервалі температур 720–750°C одержати покриття по титану з

Таблиця 2

Розрахункові значення коефіцієнтів, що характеризують структуру і біоактивність скломатриці

Коефіцієнти	Маркування стекел					
	FAR-1	FAR-2	FAR-3	FAR-4	FAR-5	FAR-6
Ступінь зв'язаності кремнекисневого каркаса скла $f_{\text{Si}}$	0,27	0,30	0,28	0,28	0,28	0,28
Структурний фактор, що визначає координаційний стан бору та алюмінію в сітці скла $\Psi_{\text{Al/B}}$	4,47	3,03	4,52	3,69	3,72	4,50
Коефіцієнт прозорості $K_{\text{пр}}$	2,42	2,24	2,40	2,32	2,32	2,41
Коефіцієнт кристалічності $K_{\text{кр}}$	7,30	8,30	8,70	7,80	8,48	7,95

високою адгезійною міцністю.

Значне зростання кристалізаційної в'язкості  $\eta=10^{8,4}$  Па·с при температурі 580°C для скла FAR-5 свідчить як про інтенсивне формування зародків, так і про зростання кристалів (близько 15 об.%), які вже утворилися в процесі охолодження склорозплаву. Висока в'язкість є стримуючим фактором подальшого зростання кристалів при термічному обробленні склокристалічних покриттів. Також висока в'язкість скла обумовлює важливий вклад до кінетики процесу: в осяжний час скло не може розділитися на два шари, скловидна фаза, що виділяється, утворює дрібнодисперсні краплі, що призводить до формування розвиненої крапельної двокаркасної структури за короткий термін [11]. Утворення тонкодисперсної склокристалічної структури за ліквідаційним механізмом дозволяє забезпечити високу структурну міцність склокристалічних покриттів.

Температура, °C	Маркування					
	FAR-1	FAR-2	FAR-3	FAR-4	FAR-5	FAR-6
Після варки						
550						
600						
650						
700						
750						
800						

- відсутність кристалічної фази, – об'ємна кристалізація 15 об. %
- об'ємна кристалізація 20 об. %, – об'ємна кристалізація 25 об. %
- об'ємна кристалізація 30 об. %, – об'ємна кристалізація 35 об. %
- об'ємна кристалізація 40 об. %, – об'ємна кристалізація 45 об. %
- об'ємна кристалізація 50 об. %, – об'ємна кристалізація 55 об. %
- об'ємна кристалізація 60 об. %

Рис. 2. Кристалізаційна здатність модельних стекел

Дані диференційно-термічного аналізу (рис. 3,а) свідчать, що модельні стекла відрізняються температурним інтервалом склування  $T_g-T_f$  в залежності від вмісту флюсуючих компонентів, головним чином, від кількості ПШС № 5. Так, для скла FAR-5 найвищий вміст ПШС № 5 (46 мас.ч.) змінює температурну область розм'якшення в бік нижчих значень (400–580°C), що дозволяє забезпечити тонкодисперсну кристалізацію з наявністю кристалів ГАП вже при 700°C. Саме формування склокристалічного покриття за температур 750–800°C дає змогу уникнути довготривалого високотемпературного окиснення титану. Зниження вмісту ПШС № 5 для стекел FAR-1 та FAR-3 до 42,26 мас.ч. позначається як на підвищенні температур, які відповідають інтервалу  $T_g-T_f$  (490–700°C та 420–550°C відповідно), так і на зростанні температури кристалізації ГАП (>720°C).

Для стекел FAR-3 та FAR-5 за рахунок  $\Sigma(\text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5)=26$  та 20 мас.% відповідно харак-

терними є високі стрімкі піки екзо ефектів, які свідчать про формування тонкодисперсної закристалізованої структури вище 730–740°C. Зниження сумарного вмісту фазоутворюючих оксидів до 15 мас.% для скла FAR-1 призводить до зниження кристалізаційної здатності та уповільнення процесу кристалізації з укрупненням кристалів при термічному обробленні, на що вказує пологий пік екзо ефекту. Формування структури скла FAR-1 з розміром зерен більше 1 мкм призведе до її розміщення та, як наслідок, до втрати експлуатаційних властивостей при циклічних навантаженнях.

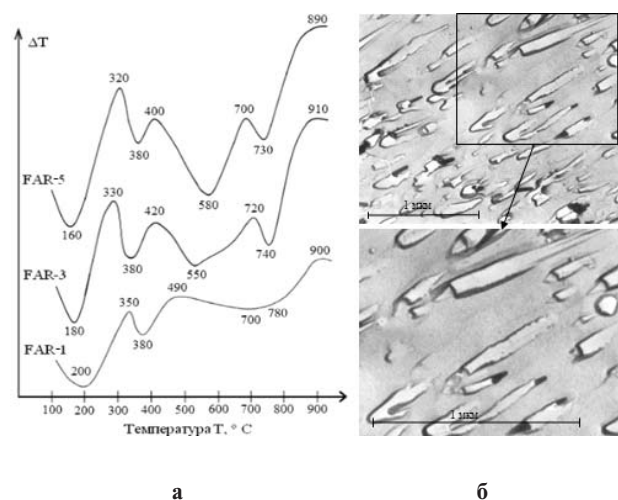


Рис. 3. Термограми дослідних стекел (а) та ПЕМ-мікрофотографії структури дослідного скла FAR-5 (б)

Характерною особливістю склокристалічного покриття FAR-5, нанесеного на титан марки ВТ1-00 та випаленого за температури 750°C впродовж 1,5 хв, є протікання при термічному обробленні процесу кристалізації скломатеріалу з однаправленою орієнтацією кристалів. Так, за результатами електронної мікроскопії структура вказаного зразка мікронеоднорідна і надана гексагональними кристалами ГАП розміром 0,3×0,5 мкм та стовпчастими подовженими кристалами розміром 0,2×1,0 мкм (рис. 3,б), що за даними [10] може бути свідченням дії фтор іонів на структуру ГАП, тобто кристалами ФАП. Кристали, орієнтовані в певному напрямі, пронизують матричну основу і сприяють армуванню матеріалу покриття. Дана особливість є визначальною для забезпечення високих міцнісних характеристик розроблених склокристалічних покриттів (рис. 4), що експлуатуються в умовах змінних навантажень кісткової тканини людини та призначені для дентальної імплантології.

За результатами здійснених досліджень виявлено формування при одностадійному низькотемпературному короткочасному термічному обробленні скла однаправленої склокристалі-

чної структури з наявністю дрібнодисперсних кристалів ГАП та ФАП у кількості 40 об.% при співвідношенні близько 20. Дана структура забезпечує значення мікротвердості  $H=6800$  МПа та показника тріщинистості  $K_{IC}=2,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>, що вказує на можливість використання дослідного скла як основи при розробці склокристалічних покриттів по титану для дентальної імплантології.

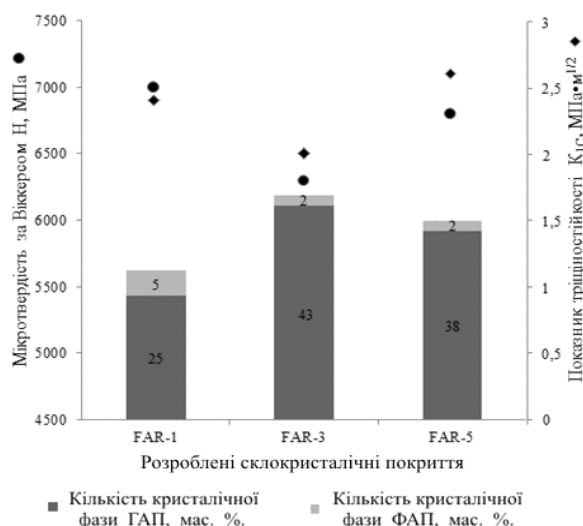


Рис. 4. Залежність механічних властивостей від вмісту кристалічної фази для дослідних покриттів FAR-1, FAR-3, FAR-5 після короткотривалого термічного оброблення при 750°C

### Висновки

Обґрунтовано перспективність розробки кальцієфосфатосилікатних стекел як основи при одержанні склокристалічних покриттів по титану для дентальної імплантології. Обрано критерії синтезу склокристалічних покриттів по титану, що визначають їх задані експлуатаційні властивості та полягають у протіканні тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла з вмістом кристалічної фази гідроксиапатиту та фторапатиту у кількості близько 40 об.% при одностадійному низькотемпературному короткочасному режимі термічного оброблення.

Обґрунтовано вибір склаутворюючої системи  $R_2O-RO-CaF_2-R_2O_3-P_2O_5-SiO_2$  для одержання склокристалічних покриттів по титану та на її основі розроблено склади модельних стекел, що характеризуються співвідношенням  $R_2O/P_2O_5 > 1,00$  та  $CaO/P_2O_5 = 1,67$  і наступними значеннями розрахункових коефіцієнтів:  $f_{Si} = 0,27-0,30$ ,  $\Psi_{Al/B} = 3,03-4,52$ ,  $K_{кр} = 7,30-8,70$ ,  $K_{пр} = 2,24-2,42$ .

Теоретично обґрунтовано механізм фазоутворення в модельних кальцієфосфатосилікатних стеклах, який полягає у формуванні в скло-

розплаві сиботаксичних груп  $[PO_3]^{n-}$  при забезпеченні співвідношень  $R_2O/P_2O_5 = 2,13$  та  $CaO/P_2O_5 = 1,67$  з наступним протіканням при охолодженні склорозплаву метастабільної ліквіації та подальшим утворенням зародків і зростанням кристалів при підвищених значеннях в'язкості. Здійснення одностадійного низькотемпературного короткочасного термічного оброблення призводить до об'ємної тонкодисперсної кристалізації скла з наявністю кристалів гідроксиапатиту та фторапатиту у кількості 40 об.%, що є запорукою забезпечення високої міцності склокристалічного покриття.

Встановлено, що механічні властивості розроблених склокристалічних покриттів по титану дозволяють вважати їх перспективними щодо одержання на їх основі дентальних імплантатів, які експлуатуються в умовах циклічних навантажень кісткової тканини.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Петровская Т.С. Силикофосфатные покрытия как компонент биоактивных стекол // Стекло и керамика. – 2002. – № 12. – С.34-37.
2. Власов А.В., Луданова О.В. Биосовместимые стекло-керамические покрытия для титановых сплавов // Стекло и керамика. – 1995. – № 6. – С.22-24.
3. Карлов А.В., Шахов В.П. Системы внешней фиксации и регуляторные механизмы оптимальной биомеханики. – Томск: СГТ, 2001. – 480 с.
4. Структура та властивості склокристалічних матеріалів: монографія / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Бабіч, Ю.О. Соболев. – Харьков: ООО «Компанія СМІТ», 2016. – 253 с.
5. Каназава Т.К. Неорганические фосфатные материалы. – К.: Наукова думка, 1998. – 298 с.
6. Чуйко А.Н., Калиновский Д.К., Пограничная К.Р. Компьютерная томография и биомеханическое сопровождение в челюстно-лицевой хирургии // Ортопедия, травматология и протезирование. – 2011. – № 3. – С.29-41.
7. Кулинич Е.А., Хабас Т.А., Верещагин В.И. Разработка стеклокристаллических покрытий, содержащих гидроксипатит // Стекло и керамика. – 2007. – № 4. – С.34-36.
8. Зайцев Д.В., Бузова Е.В., Панфилов П.Е. Прочностные свойства дентина и эмали // Вестник ТГУ. – 2010. – Т.15. – Вып.3. – С.1198-1202.
9. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 218 с.
10. Savvova O.V., Babich O.V., G.N. Shadrina. Effect of nucleation mechanism on the structure of polyfunctional calcium phosphate glass materials // Functional Materials. – Kharkiv: Institute for Single Crystals, 2014. – Vol.21. – № 4. – P.421-426.
11. Торопов Н.А., Порай-Кошиц Е.А. Структурные пре-

вращения в стеклах при повышенных температурах. — М.: Л.: Наука, 1965. — 260 с.

12. Аппен А.А. Химия стекла. — М.: Химия, 1974. — 352 с.

13. Кингери У.Д. Введение в керамику. — М.: Стройиздат, 1967. — 500 с.

14. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостокская и др.; под ред Г.В. Лисачука. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2008. — 480 с.

15. Свентская Н.В. Силикофосфатные биокomпозиционные материалы с регулируемой поровой структурой для костно-пластической хирургии: автореф. дис...канд. техн. наук: спец. 05.17.11. — М., 2011. — 159 с.

Надійшла до редакції 21.11.2016

#### INVESTIGATION OF PHASE FORMATION CHARACTERISTICS DURING THERMAL TREATMENT OF CALCIUM PHOSPHATE-SILICATE GLASSES FOR THE APPLICATION AS A BASIS FOR GLASS-CERAMIC COATINGS ON TITANIUM

O.V. Savvova, G.N. Shadrina, O.I. Fesenko

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

The paper presents the results of the investigations of phase formation characteristics during the thermal treatment of calcium phosphate-silicate glasses for the use as a basis of glass-ceramic coatings on titanium. The mechanism of phase formation in model calcium phosphate-silicate glasses has been theoretically justified, which presupposes the formation of  $[PO_3]^{2-}_n$  sybotaxic groups in glass melt, provided the ratios  $R_2O/P_2O_5$  and  $CaO/P_2O_5$  are 2.13 and 1.67, respectively. Further meta-stable liquation occurs during glass melt cooling and then the formation of nuclei and crystal growth proceed at increased values of viscosity. The implementation of one-step short-term low-temperature thermal treatment results in the volume fine crystallization of glass with the formation of hydroxyapatite and fluorapatite crystals in the amounts of 40 vol. %. It has been established that the single-direction glass-ceramic fine structure of coating is formed, which provides satisfactory mechanical for the application of obtained materials in dental implants.

**Keywords:** calcium phosphate-silicate glasses; phase formation; crystallization ability; glass-ceramic coating; titanium.

#### REFERENCES

1. Petrovskaya T.S. Silikofosfatnye pokrytiya kak komponent bioaktivnykh stekol [Phosphate-silicate coatings as a constituent of bioactive glasses]. *Steklo i Keramika*, 2002, no. 12, pp. 34-37. (in Russian).

2. Vlasov A.V., Ludanova O.V. Biosovmestimyye steklokeramicheskie pokrytiya dl'ya titanovykh splavov [Biocompatible glass-ceramic coatings for titanium alloys]. *Steklo i Keramika*, 1995, no. 6, pp. 22-24. (in Russian).

3. Karlov A.V., Shakhov V.P., *Sistemy vneshnei fiksatsii i regulatorynyye mekhanizmy optimal'noi biomekhaniki* [External fixation systems and regulatory mechanisms of optimal biomechanics]. STT Publishers, Tomsk, 2001. 480 p. (in Russian).

4. Brahina L.L., Savvova O.V., Babich O.V., Sobol' Yu.O., *Struktura ta vlastyivosti sklokrystalichnykh materialiv* [Structure and properties of glass ceramic materials]. Kompaniya SMIT Ltd Publishers, Kharkiv, 2016. 253 p. (in Ukrainian).

5. Kanazava T.K., *Neorganicheskie fosfatnye materialy* [Inorganic phosphate materials]. Naukova Dumka, Kiev, 1998. 298 p. (in Russian).

6. Chuyko A.N., Kalinovskiy D.K., Pogranichnaya K.R. Komp'yuternaya tomografiya i biomekhanicheskoe soprovozhdenie v chelyustno-litsevoi khirurgii [Computed tomography and biomechanical maintenance in oral surgery]. *Ortopediya, Travmatologiya i Protezirovaniye*, 2011, no. 3, pp. 29-41. (in Russian).

7. Kulinich E.A., Khabas T.A., Vereshchagin V.I. Razrabotka steklokrystallicheskiykh pokrytii, soderzhashchikh gidroksiapatit [The development of glass-ceramic coatings containing hydroxyapatite]. *Steklo i Keramika*, 2007, no. 4, pp. 34-36. (in Russian).

8. Zaytsev D.V., Buzova E.V., Panfilov P.E. Prochnostnye svoystva dentina i emali [Strength properties of dentine and enamel]. *Vestnik TGU*, 2010, vol. 15, no. 3, pp. 1198-1202. (in Russian).

9. Sarkisov P.D., *Napravlenneya kristallizatsiya stekla — osnova polucheniya mnogofunktsional'nykh steklokrystallicheskiykh materialov* [Directional crystallization of glass is a basis for the production of multifunctional glass-ceramic materials]. RKhTU named after D.I. Mendeleev Publishers, Moscow, 1997. 218 p. (in Russian).

10. Savvova O.V., Babich O.V., Shadrina G.N. Effect of nucleation mechanism on the structure of polyfunctional calcium phosphate glass materials. *Functional Materials*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 421-426.

11. Toropov N.A., Poray-Koshits E.A., *Strukturnyye prevrashcheniya v steklakh pri povyshennykh temperaturakh* [Structural transformations in glasses at elevated temperatures]. Nauka, Moscow, Leningrad, 1965. 260 p. (in Russian).

12. Appen A.A., *Khimiya stekla* [Glass chemistry]. Khimiya, Moscow, 1974. 352 p. (in Russian).

13. Kingeri U.D., *Vvedenie v keramiku* [Introduction to ceramics]. Stroiizdat, Moscow, 1967. 500 p. (in Russian).

14. Lisachuk G.V., Ryshchenko M.I., Belostotskaya L.A., *Steklokrystallicheskie pokrytiya po keramike* [Glass-ceramic coating on ceramics]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2008, 480 p. (in Russian).

15. Svetskaya N.V., *Silikofosfatnye biokompozitsionnyye materialy s reguliruemoi porovoi strukturoi dl'ya kostno-plasticheskoi khirurgii* [Phosphate-silicate bio-composite materials with controlled porous structure for osteoplastic surgery]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Moscow, 2011. (in Russian).